Über die

Einwirkung von Monochloracetal

auf

einige isomere Xylenole und Äthylphenol

sowie

über die Synthese einiger homologen Cumarone.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Robert Johann Schröder

aus

Altkaebelich, Meckl. Strelitz.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Dr. Stoermer.

Dem Andenken meiner Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

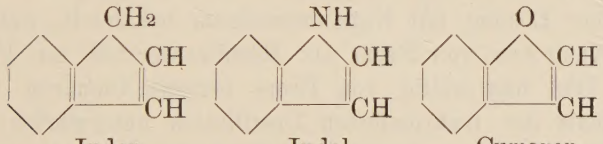
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0144

Allgemeiner Teil.

Ähnlich dem Naphtalin, welches als eine Vereinigung zweier Benzolmoleküle aufzufassen ist, giebt es auch Verbindungen, die man sich durch Verschmelzung eines Sechsring- und eines Fünfringkomplexes entstanden denken kann, so das Inden durch Combination eines Benzol- und eines Cyklopentadienringes, das Indol durch Verschmelzung eines Pyrrol- und Benzol- und das Cumaron durch Vereinigung eines Benzol- und eines Furanringes. Die Constitutionen werden durch folgende Schemata veranschaulicht:



Inden Indol Cumaron

Von diesen Körpern ist das Cumaron zuerst von Krämer und Spilker[1] unter den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlenteers aufgefunden worden; während es schon vorher Fittig und Ebert gelungen war, das Cumaron auf synthetischem Wege darzustellen. Ein weiteres Vorkommen des Cumarons als in dem Steinkohlentheer ist bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Es zeigt in chemischer Beziehung fast dasselbe Verhalten wie ein

[1]) Berichte 23, 78.

Kohlenwasserstoff; es ist indifferenter Natur und besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch. In Wasser ist es unlöslich; dagegen von den organischen Lösungsmitteln wird es leicht in Lösung übergeführt. Gegen Alkalien zeigt es eine sehr grosse Beständigkeit, mit konzentrierten Mineralsäuren liefert es aber harzige Produkte und mit Brom wie auch mit Pikrinsäure additionelle Verbindungen. Gegen Jod, Kaliumcyanid und Chlorwasserstoffsäure verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur neutral, dagegen beim Erhitzen mit Jod tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaktion ein. Krämer und Spilker isolierten das Cumaron aus den zwischen 168°—174° siedenden Anteilen der leichten Theeröle, welche bereits von den anhaftenden Phenolen und Pyridinbasen durch Behandlung mit Alkalien und Mineralsäuren befreit waren, durch Überführen in die Dibromidverbindung, welche sich durch Eintragen von Brom in das stark gekühlte Theeröl bildet. Aus diesem Additionsprodukt wird dann das eine Bromatom durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und späteres Destillieren im Dampfstrom abgespalten. Das so erhaltene Monobromcumaron wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, welches das Austreten von Brom als Bromwasserstoff zur Folge hat. Das nun völlig von Brom befreite Cumaron wird mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen und als eine farblose und stark lichtbrechende Elüssigkeit von öliger Beschaffenheit erhalten, deren Siedepunkt zwischen 170°—171° bei 758 mm Barometerstand liegt. Dieses so gewonnene Produkt erwies sich als identisch mit dem von Ebert und Fittig[1] synthetisch dargestellten Cumaron, welches durch Destillation der Cumarilsäure mittelst Calciumoxyd erhalten wurde.

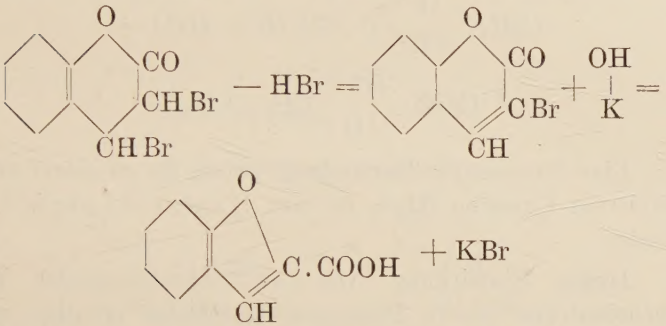
Die synthetische Darstellungsmethode der Cumarilsäure, die zuerst von Perkin[2] erhalten wurde, besteht in

[1]) Ann. 216, 168.

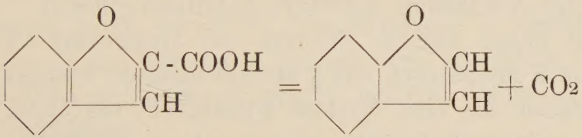
[2]) Zeitschrift f. Chemie 1871, 178.

der Einwirkung von Brom auf Cumarin, welches zwei Moleküle Brom aufnimmt und Dibromcumarin bildet; dieses wird durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, wobei eine Abspaltung der Bromatome stattfindet, in die Cumarilsäure übergeführt; letztere lässt sich durch Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit und durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf den Rückstand leicht isolieren.

Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



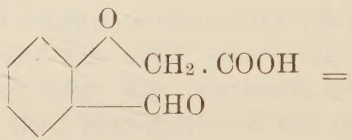
Die Säure wird durch Glühen mit Kalk in das freie Cumaron und Kohlendioxyd in folgender Weise gespalten:



Ferner gelang es Ad. Rössing[1]) eine synthetische Darstellung für Cumaron zu ermitteln, indem er als Ausgangsprodukt die o-Aldehydophenoxyessigsäure, die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Natriumsalicylaldehyd erhalten wurde, in Anwendung brachte. Auf die genannte Verbindung liess er Essigsäureanhydrid und wasserfreies Natriumacetat einwirken, wobei sich ein Molekül Wasser

[1]) Berichte 17, 3000.

abspaltet. Bei der Reaktion bildet sich als Übergangsprodukt die Cumarilsäure, die dann sogleich in Cumaron und Kohlendioxyd zerfällt.



o-Aldehydophenoxyessigsäure =

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ CH \end{cases}C \cdot COOH + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ CH \end{cases}CH + CO_2.$$

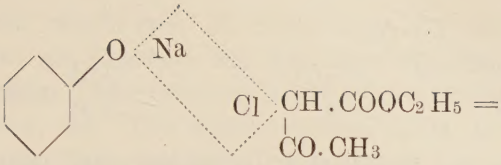
Eine interessante Darstellungsweise, die zu einem substituierten Cumaron führt, ist von Hantzsch[1] angegeben worden.

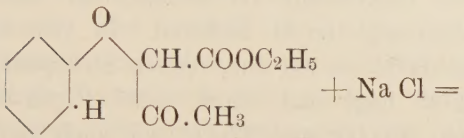
Durch Einwirkung von α-Chloracetessigester auf Phenolnatrium wurde Phenoxyacetessigester erhalten und dieser mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die letzteren in den β-Methylcumarilsäureester überführt, welcher nach der Verseifung β-Methylcumarilsäure liefert. Diese zerfällt durch starkes Erhitzen bei Gegenwart Calciumoxyd in Kohlendioxyd und β-Methylcumaron, welches durch Destillation als eine farblose Flüssigkeit von öliger Konsistenz, deren Siedepunkt zwischen 188° und 189° bei gewöhnlichem Druck liegt, erhalten wird.

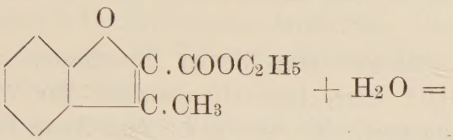
Der soeben geschilderte Prozess, dessen Giltigkeit auch an einer Anzahl von Homologen und anderen Abkömmlingen geprüft wurde, lässt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

---

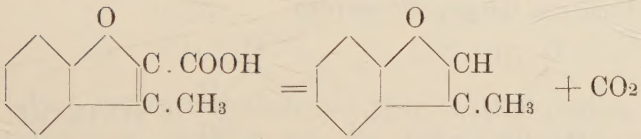
[1]) Ber. 19, 1291.







β-Methylcumarilsäureester



Bestätigt wurde diese Constitution des Cumarons durch eine Synthese von G. Komppa[1], welcher o-Oxy-ω-Chlorstyrol durch Abspaltung von Salzsäure — vermittelst KOH — in den genannten Furankörper überführte. Aus dem o-Nitro-ω-Chlorstyrol wurde mittelst Reduktion die Amidoverbindung

$$C_6H_4(NH_2)CH = CHCl.$$

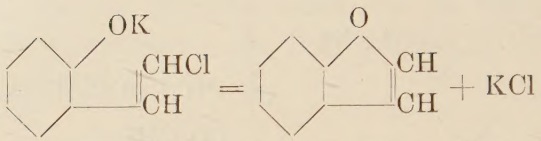
erhalten. Diese Substanz liess sich nach der bekannten Diazoreaktion in die entsprechende Oxyverbindung

$$C_6H_4(OH)CH = CHCl$$

umwandeln und letztere durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge in Chlorkalium und freies Cumaron spalten.

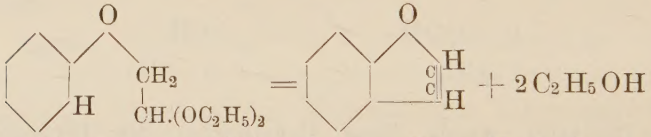
---

[1]) Ber. 26. 2971.

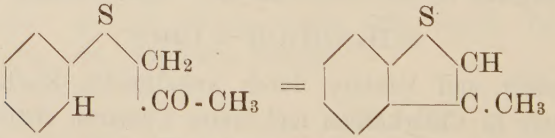


Mittelst Destillation im Dampfstrom lässt das Reaktionsprodukt sich leicht isolieren. In reinem Zustande stellt es ein farbloses Öl dar, dessen Siedepunkt zwischen 172° und 174° liegt und durch seine Eigenschaften die Angaben von Fittig und Ebert wie auch von Rössing bestätigt.

Ausser diesen angeführten Synthesen wurde von Autenrieth[1] eine Darstellungsweise für Cumaron in Angriff genommen, die aber nicht zum Ziele führte. Aus dem Phenoxylacetal sollte unter Abspaltung von Alkohol das Cumaron dargestellt werden.



Offenbar anschliessend an diese Versuche setzte Pomeranz[2] die Untersuchung fort, die ein ausgesprochen negatives Resultat zur Folge hatten, indem die in Anwendung gebrachten Condensationsmittel auf das entstandene Cumaron wahrscheinlich verharzend oder polymerisierend einwirkten. Ein analoger Versuch von Autenrieth[3] das Thiophenylaceton $C_6H_5SCH_2CO.CH_3$ zum β-Methylthionaphten zu condensieren gelang gleichfalls nicht:



Thiophenylaceton.

---

[1]) Berichte 24, 159.

[2]) Monatshefte f. Chem. XV, 739.

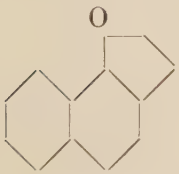
[3]) Berichte 24, 162.

Hierauf wurde von R. Stoermer[1] der Beweis geliefert, dass ein Cumaron aus dem dem Thiophenylaceton entsprechenden Phenoxylaceton $C_6H_5O.CH_2COCH_3$ leicht zu gewinnen sei. Das Phenoxylaceton wird in kleinen Portionen in stark gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch in ein grösseres Quantum Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Hierbei gehen Öltröpfchen über, die nach Siedepunkt und Analyse das schon bekannte β-Methylcumaron darstellen. Dieses Methyl-Cumaron zeigt völlige Übereinstimmung mit dem von Hantzsch dargestellten.

Die Abspaltung des Wassers erfolgt in der Weise:

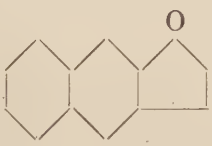
Von besonderem Interesse sind noch diejenigen Cumaronderivate, die sich von den höhermolekularen Phenolen den Naphtolen ableiten. Aus dem α-Naphtol kann der Ringschluss nur nach einer Seite erfolgen, demnach ist nur eine Furanbildung möglich, während aus dem β-Naphtol zwei Isomere hervorgehen können, da ja die Ringbildung immer mit demjenigen Kohlenstoff erfolgt, welches zu der Hydroxylgruppe in Orthostellung sich befindet, hiernach sind folgende Konstitutionsformeln zu unterscheiden:

I



α-Naphtofuran.

II



β-Naphto-β-Furan.

III

β-Naphto-α-Furan.

[1]) Berichte 28, 1254.

Die Struktur von II wäre anthracenähnlich, die von III phenanthrenähnlich, jedoch sind Beweise für den Bau dieser Substanzen von Hantzsch[1], dem ersten Darsteller derselben nicht beigebracht worden.

Ferner ist es R. Stoermer[2] gelungen, sowohl bei den oben genannten Aldehyd- wie auch bei den Acetaläthern der Phenole den Ringschluss durch Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol herbeizuführen. In Anschluss an diese Synthese ist von R. Stoermer und A. Gieseke eine genaue Bestimmung der Konstitution des vom β-Naphtol derivierenden Furankörpers ausgeführt worden.

Der Ausgangspunkt dieser Synthese war das β-Naphtoxylacetal, dargestellt aus molekularen Mengen von Naphtolnatrium und Monochloracetal:

$$C_{10}H_7ONa + CH_2ClCH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_{10}H_7O.CH_2.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NaCl$$

Das Acetal wurde durch Alkoholabspaltung, was durch anhaltendes Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser leicht gelingt, in den β-Naphtoxylaldehyd übergeführt, dieser dem condensierenden Einflusse eines Gemisches von Chlorzink und Eisessig ausgesetzt, wobei letzterer als Lösungsmittel dient. Die Condensation erfolgt in dem Sinne:

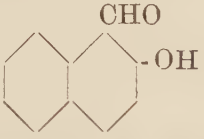
Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destilliert dann mit Wasserdämpfen das Naphtofuran über, das aus

[1]) Berichte 19, 1301.

[2]) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

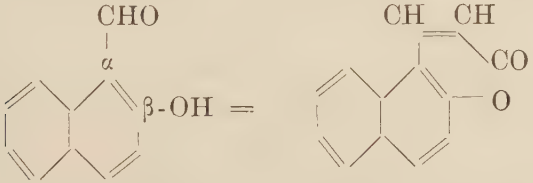
dem Destillat in Form schneeweisser Nadeln auskrystallisiert. Da der Aldehyd mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, so liess sich das Reaktionsprodukt mit Leichtigkeit von dem unveränderten Aldehyd trennen. In reinem Zustande stellt der Furankörper feine krystallinische Nadeln dar, die zwischen 60° und 61° schmelzen. Um nun die Konstitution dieses Körpers festzustellen, wurde in folgender Weise verfahren:

Der β-Napht-aldehyd von Kauffmann[1], dem folgende Struktur zukommt:



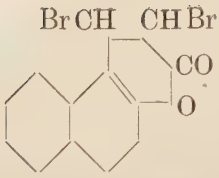
lässt sich nach Kauffmann in ein Cumarin überführen, das nach dem zu Anfang Dargelegten ein Dibromadditionsprodukt bildet, welches beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zuerst in ein Monobromcumarin und darauf in eine Cumarilsäure übergeht. Letztere geht beim Glühen mit Kalk in dasselbe β-Naphtofuran über, das aus β-Naphtoxylacetal gewonnen war.

Der Verlauf der einzelnen Reaktionen wird durch folgende Strukturformeln veranschaulicht:

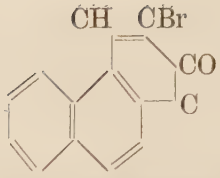


β-Naphtolaldehyd. β-Naphtocumarin.

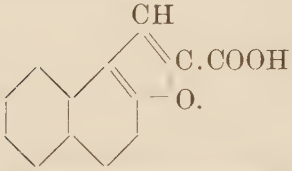
[1]) Ber. 15. 805.



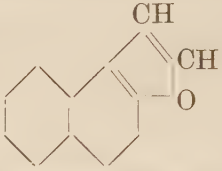
β-Naphtocumarindibromid.



β-Naphtocumarinbromid.

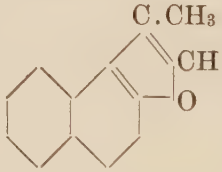


β-Naphtofurancarbonsäure.



β-Naphto-α-Furan.

Dieses aus dem β-Naphtolaldehyd erhaltene Cumaron zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 60^0-61^0 und erwies sich in allen Reaktionen als völlig identisch mit dem aus dem β-Naphtoxylaldehyd gewonnenen Produkt. Damit ist die Struktur dieser Verbindung festgestellt und es lässt sich der einigermassen gerechtfertigte Schluss ziehen, dass auch dem aus β-Naphtoxylaceton und β-Naphtoxylacetessigäther entstehenden methylierten Naphtofuran dieselbe Struktur zukommt, nämlich:



weil Keton- und Aldehydrest

$$-O-CH_2.CO.CH_3$$
$$-O-CH_2.CO.H$$

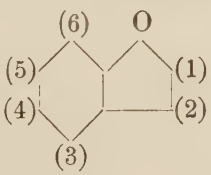
in ihren Reaktionen sich sehr nahe stehen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die verschiedenen Xylenole und das Äthylphenol derselben Reaktion unterworfen und ziemlich leicht, freilich nicht

quantitativ, die zugehörigen Cumarone erhalten. Gelegentlich wurde auch der Versuch gemacht, die Condensation durch concentrierte Schwefelsäure herbeizuführen, weil es R. Stoermer gelungen war, aus den Ketonen — Alph. O. CH_2. CO . CH_3 — methylierte Cumarone zu gewinnen, indessen zeigte es sich auch hier wieder, dass die im Furanring nicht substituierten Cumarone unendlich viel unbeständiger gegen konzentrierte Säuren sind, als solche, die dort irgend einen Substituenten enthalten.

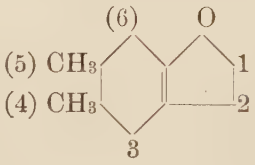
Als einziges brauchbares Mittel, das Cumaron synthetisch aufzubauen, erwies sich die von den Herren Stoermer und Gieseke bei den Aldehyden angewendete Methode. Bei der Einwirkung einer 33prozentigen Lösung von Chlorzink in Eisessig wurde aus den Acetalen, welche man auch direkt der Kondensation unterwerfen kann, etwa 10% der theoretischen Ausbeute an Cumaron erzielt. Zur Unterscheidung der isomeren Cumarone habe ich die von R. Stoermer[1] vorgeschlagene Nomenclatur in Anwendung gebracht. Die bisherigen Bezeichnungen als α-β-m-p-Substitutionsprodukte sind nicht in Betracht gekommen, sondern ich habe die Kohlenstoffatome der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet, und zwar folgen dieselben in der Weise, dass dasjenige Kohlenwasserstoff, welches rechts von dem Sauerstoff sich in Orthostellung befindet, mit „1" bezeichnet wird.

Folgendes Schema diene zur Erläuterung:



[1]) Habilitationsschrift, Rostock 1897, Carl Boldt'sche Hofbuchdruckerei.

Hiernach kommt dem Condensationsprodukt, welches aus dem asymmetrischen Orthoxylenol dargestellt ist, die Benennung 4—5. Dimethyl-Cumaron bei:



Experimenteller Teil.

Einwirkung von Monochloracetal auf asymmetrisches Orthoxylenol.

Asymmetrisches o-Xylenoxylacetal.

$$(\overset{(1,2)}{CH_3})_2 C_6 H_3 . \overset{(4)}{O} . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2.$$

Zwecks Darstellung des o-Xylenoxylacetals wurden molekulare Mengen von a-o-Xylenol, Monochloracetal und Natrium der Einwirkung unterworfen.

Monochloracetal und Xylenolnatrium in alkoholischer Lösung reagieren in der Weise auf einander, dass das Chlor mit dem Natrium sich als Chlornatrium in der alkoholischen Flüssigkeit abscheidet, und das Xylenol mit dem Acetal sich zu einem Acetaläther verbindet. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 ONa + CH_2 ClCH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$NaCl + C_6 H_3 (CH_3)_2 OCH_2 . CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

für den ersten Versuch löste ich 2,3 gr Natrium in absolutem Alkohol und fügte der Lösung 12,2 gr a-o-Xylenol und 15,3 gr Monochloracetal hinzu. Dieses Gemisch wurde in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte eine blassgelbe Färbung

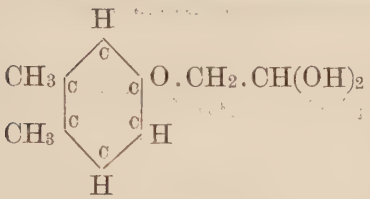
und war im Verhältnis nur mit einer geringen Menge fein verteilten Kochsalzes durchsetzt; diese sehr geringe Menge galt als Beweis, dass die Reaktion in nicht genügender Weise vor sich gegangen war. Eine frisch bereitete Mischung von den erwähnten Substanzen wurde nun 20 Stunden lang auf 160° C. erhitzt, wobei also die Temperatur den Siedepunkt des Monochloracetals (157° C.) übersteigt. Diese Einwirkung verursachte eine goldgelbe Färbung der Flüssigkeit und eine reichliche Menge von abgeschiedenem Chlornatrium. Das Einwirkungsprodukt wurde mit alkalischem Wasser geschüttelt. An der Oberfläche sammelte sich ein klares aromatisch riechendes Öl an; zwecks Isolierung desselben wurde die Flüssigkeit im Scheidetrichter mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über grobkörnigem Chlorcalcium getrocknet; hierauf der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Druck von 20 mm und der Temperatur von 168° C. zeigte sich ein constanter Siedepunkt; die Flüssigkeit destillierte als ein völlig farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl über. Die analytischen Bestimmungen dieses Destillates ergaben, dass es das a-o-Xylenoxylacetal sei. Das Acetal konnte durch starke Abkühlung nicht fest erhalten werden, und bildet ein dünnflüssiges, lichtbrechendes Öl vom spez. Gew. 0,992 bei 16° C.; in Wasser ist es völlig unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther und Alkohol. Gegen Silberlösung und Fehlingsche Lösung zeigt sich das Acetal zuerst indifferent, wohl aber tritt unter Bildung von Aldehyd Reduktion nach anhaltendem Kochen ein. Mit Wasserdämpfen ist das Acetal völlig flüchtig. Die Ausbeute betrug 65 % der Theorie.

Analyse:

0,1591 gr Substanz gaben 0,4111 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,46 %
H = 9,24 „	H = 9,05 „

a-o-Xylenoxylacetaldehydhydrat.



Der Aldehyd wurde nach einer allgemeinen Darstellungsweise[1] der Aldehyde erhalten.

Ein Teil Xylenoxylacetal mit der zehnfachen Menge Wassers und dem fünften Teil verdünnter Schwefelsäure, — ein Teil Säure und fünf Teile Wasser — wurden drei Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht. Die Bildung des Aldehyds geht aus dem Acetal unter Abspaltung von Alkohol vor sich. Das am Rückflusskühler behandelte Gemisch wurde nach dem Erkalten dem Dampfstrom ausgesetzt. Der gebildete Aldehyd war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und zeigte sich in Form von kleinen Öltröpfchen in der Vorlage. Die erste Vorlage, welche grösstenteils unzersetztes Acetal enthielt, wurde gewechselt. Das übergehende Produkt wurde in der Vorlage mit Eis stark gekühlt; nach einiger Zeit krystallisierte der Aldehyd in kleinen, rein weissen Nadeln aus. Dieselben konnten durch Umkrystallisation aus Wasser analysenrein erhalten werden. Er krystallisierte mit einem Molekül Wasser.

Der Aldehyd ist von intensivem Geruch; leicht löslich

[1]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie XV, 739.

in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Wasser. Er schmilzt bei 38° und lässt sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren, er zeigt die Eigenschaften sämtlicher Aldehyde, ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen werden reduziert, ebenso wird eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violett rot gefärbt.

An Ausbeute erhielt ich der Theorie nach 75 % Aldehyd. Die Bildung des Aldehyds verläuft nach der Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O =$$

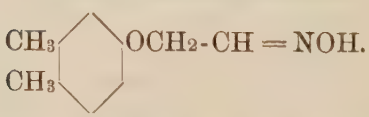
$$\begin{matrix}HOC_2H_5\\HOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH(OH)_2$$

Analyse:

0,1340 Substanz ergaben 0,3233 Kohlensäure und 0,0930 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{14}O_3$	
C = 65,93 %	C = 65,74 %
H = 7,69 „	H = 7,71 „

a-o-Xylenoxylacetaldoxim.



Das Oxim wurde erhalten aus den berechneten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und a-o-Xylenoxylacetaldehyd. Die wässrige Hydroxylaminlösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und filtriert. In die heisse Flüssigkeit filtrierte ich die wässerige, heisse Aldehydlösung; nach weniger Zeit schied sich das Oxim in langen, schön weissen Nadeln ab, die sich leicht aus Wasser umkrystallisieren liessen.

Das ausgewaschene und getrocknete Oxim besteht aus feinen, nadelförmigen und geruchlosen Krystallen, die bei einer Temperatur von 99,5° C. konstant schmelzen. Von Alkohol, Äther und Petroläther wird das Oxim leicht gelöst, etwas schwerer dagegen von Wasser. Die Bildung des Oxims verläuft nach folgender Gleichung:

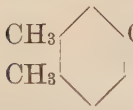
$$C_6H_3(CH_3)_2O\text{-}CH_2\text{-}CHO + H_2N.OH =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O\text{-}CH_2\text{-}CH = N.OH + H_2O.$$

Analyse:

0,1537 gr Substanz ergaben bei 15° und 751 mm Barometerstand 10,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}82\ \%$	$N = 7{,}90\ \%$

a-o-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.



$$CH_3\text{-}C_6H_3\text{-}O.CH_2.CH = N\text{-}NHC_6H_5.$$
$$CH_3$$

Mit Phenylhydrazin vereinigt sich der Xylenoxylacetaldehyd unter Wasserabspaltung zu dem Hydrazon nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CHO + H_2N - NHC_6H_5 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH = N - NHC_6H_5 + H_2O.$$

Zur Gewinnung des Hydrazons erhitzte ich das Gemisch einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds bis zum Sieden. — Das Phenylhydrazin wurde im Überschuss angewandt. — Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fielen weissgelbe Blättchen aus. Die Krystalle wurden auf dem Saugfilter abgesaugt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen; darauf in Alkohol gelöst und

die Lösung zwecks Ausscheidung des Hydrazons mit Wasser verdünnt. Nach dem Abfiltrieren musste der Körper schnell getrocknet und in ein gut schliessendes Gefäss gebracht werden, da manche Hydrazone sich leicht an der Luft zersetzen.

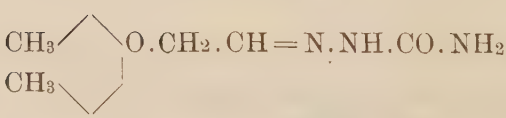
Das so gewonnene Hydrazon bildet breite, gelbliche Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 68° C. liegt. Dieselben sind völlig geruchlos und lösen sich leicht in Äther und Alkohol, schwer dagegen in Wasser. Das Hydrazon ist wenig beständig, es zerfliesst leicht und nimmt dann eine rotbraune Färbung an.

Analyse:

0,108 gr Substanz lieferten bei 21°C. und 761 mm Barometerstand 10,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{18}ON_2$	
$N = 11{,}02\ \%$	$N = 10{,}87\ \%$

Semicarbazon.



Zur weiteren Charakterisierung des Xylenoxylacetaldehyds wurde das Semicarbazon dargestellt. Die Umsetzung des Semicarbazides mit dem Aldehyd verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CHO + H_2N.NH.CO.NH_2 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH = N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

Salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat wurden zusammen in Wasser gelöst, der Lösung etwas Aldehyd hinzugegeben und die ganze Mischung einige Minuten über freier Flamme gekocht und stark geschüttelt. Während

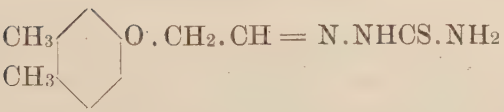
des Erkaltens beginnt die Krystallisation, es scheiden sich weisse zusammenhängende Krystallmassen ab; dieselben wurden zwecks Umkrystallisierens in heissem Alkohol gelöst und auf Zusatz von Wasser abgeschieden, darauf abfiltriert und gut ausgewaschen. Das getrocknete Semicarbazon stellt kleine, weisse Nädelchen dar, die bei der Temperatur von 187° C. konstant schmelzen. Das Semicarbazon wird in der Wärme durch verdünnte Salzsäure in seine Komponenten zerlegt, es hält sich im Gegensatz zum Phenylhydrazon dauernd unverändert. Alkohol, Äther und Benzol lösen das Semicarbazon leicht auf, in Wasser ist es unlöslich.

Analyse:

0,168 gr Substanz lieferten bei 14° C. und 763 mm Barometerstand 27,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_2N_3$	
$N = 19\ \%$	$N = 19{,}05\ \%$.

Thiosemicarbazon.



Das Thiosemicarbazon wurde analog dem Semicarbazon dargestellt. Die Reaktion findet nach der Gleichung statt:

$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CHO + H_2N.NH.CS.NH_2 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH = N.NH.CS.NH_2 + H_2O.$$

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Thiosemicarbazid und essigsaurem Natrium wurde mit Xylenoxylacetaldehyd gekocht und häufig geschüttelt. Es schieden sich alsbald weisse Klümpchen ab, die sich nach völligem Erkalten der Flüssigkeit in entsprechender Menge vorfanden. Die ent-

standene Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol und auf späterem Zusatz von Wasser leicht umkrystallisieren.

Getrocknet besteht das Thiosemicarbazon aus kleinen, gelblich scheinenden und geruchlosen Kryställchen, die bei 124^0—125^0 schmelzen.

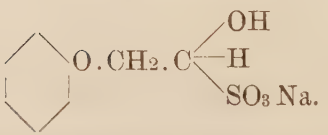
In Alkohol und Äther ist das Thiosemicarbazon löslich, in Wasser vollständig unlöslich.

Analyse:

0,184 gr Substanz lieferten 0,178 gr Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}ON_3S$	
S = 13,5 %	S = 13,25 %.

Bisulfitverbindung.



Der Xylenoxylacetaldehyd bildet wie sämtliche Aldehyde mit saurem schwefligsaurem Natrium leicht die Doppelverbindung nach folgender Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2.O.CH_2.CHO + NaSO_3H =$$

$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.C\begin{cases} H. \\ SO_3Na. \\ OH. \end{cases}$$

Die wässerige Lösung des Natriumbisulfits wurde mit Aldehyd gekocht; nach langsamem Einengen der Flüssigkeit schied sich die Verbindung in Form von weissen krystallinischen Blättchen ab; dieselben lassen sich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisieren und stellen im getrocknetem Zustande schöne weisse Blättchen dar.

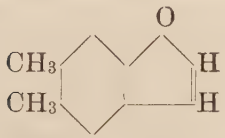
Die wässerige Lösung derselben ist leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; beim Erwärmen in verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung in ihre Komponenten zerlegt; in Wasser löst sie sich leicht, dagegen schwerer in Alkohol.

Analyse:

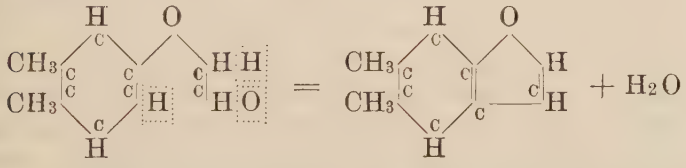
0,1943 gr Substanz gaben 0,1312 Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_5SNa$	
$S = 11{,}94\ \%$	$S = 12{,}3\ \%$.

4—5 Di-Methyl-Cumaron.



Nach der Methode von Stoermer[1] und Gieseke[2] gelangte ich nach folgender Gleichung zu dem zugehörigen Cumaron:



Fünfzehn Gramm Chlorzink wurden in funfzig Gramm Eisessig am Rückflusskühler bis zur Lösung erwärmt; in die erkaltete Lösung wurden fünf Gramm Aldehyd auf einmal eingetragen und das Gemisch 10 Minuten lang rückfliessend erhitzt; darauf ohne Verzug in eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gegossen — und dem Wasserdampfstrom unterworfen. Es zeigten sich aber

[1]) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1897.

nur Spuren von Cumaron in der Vorlage. Sobald der Aldehyd mit der Chlorzinklösung in Berührung kam, machte sich die Reaktion durch Erwärmen und durch die eintretende gelbe Färbung bemerkbar; es färbte sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten dunkler und bei dem Erwärmen über freier Flamme ging sie in braun und nach Verlauf der zehn Minuten in tiefes schwarzbraun über.

Die geringe Ausbeute des Cumarons liess auf eine zu lange Einwirkung der Chlorzinklösung auf dem Aldehyd schliessen. — Nach der Unterbrechung der Operation befanden sich in dem Rundkolben, durch den der Dampfstrom geleitet wurde, in grosser Menge braune, spröde, rundliche Stücke von etwa Erbsen- bis Bohnengrösse, welche vermutlich durch Polymerisation oder Condensation entstanden waren.

Es wurde nun ein abermaliger Versuch angestellt, indem die Mischung von Aldehyd in der Chlorzinkeisessiglösung nur eben bis zum Sieden erhitzt wurde. Das mit Ätznatron alkalisch gemachte Gemenge wurde dem Dampfstrom ausgesetzt, und das gebildete Produkt destillierte in Form von kleinen, weisslichen Öltröpfchen über. Das Destillat besass einen angenehmen aromatischen Geruch, der auf die Bildung des Cumarons schliessen liess. Die Ausbeute bei diesem Verfahren war besser, doch kamen noch 20 gr Aldehyd in Portionen von je 5 gr zur Verarbeitung. Die cumaronhaltigen Destillate wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt; es blieben ca. 1,5 gr gelbe, ölige Flüssigkeit zurück, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Ein geringes Quantum destillierte bei einer Temperatur von 220°—224° C. über; leider liess sich mit der geringen Ausbeute der konstante Siedepunkt nicht ermitteln.

Zur Erzielung grösserer Ausbeuten an Cumaron brachte ich eine kleine Modification des Verfahrens in Anwendung. Statt Aldehyd wurde das Xylenoxylacetal

der Einwirkung unterworfen. 15 gr Chlorzink wurden in 50 gr Eisessig gelöst, der heissen Lösung 5 gr Acetal hinzugegeben und das Gemenge bis zum einmaligen Aufsieden rückfliessend erhitzt. Die noch heisse Flüssigkeit wurde dann sogleich in eine konzentrierte Ätznatronlösung gegossen und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat roch stark nach Essigäther, der sich als Nebenprodukt gebildet hatte, und das vermutete Cumaron wurde in Form von weissen Öltropfen übergerissen.

Auf Zusatz von Acetal zu der heissen Chlorzinklösung tritt zuerst eine grünliche Färbung ein, welche später in gelb und zuletzt in gelbbraun übergeht.

Das aus dem Destillat durch Ausäthern erhaltene ölige Produkt wurde einer mehrmaligen fraktionierten Destillation unterworfen, wodurch eine Flüssigkeit erhalten wurde, die bei einer Temperatur von 221° C. gleichmässig überdestillierte und sich als reines Cumaron erwies.

Das 4,5-Dimethyl-Cumaron bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl vom Siedepunkt von 221° C. und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Abkühlung nicht fest erhalten werden kann.

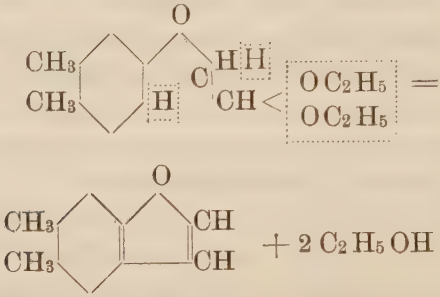
Das Cumaron ruft in concentrierter Schwefelsäure charakteristische Färbung hervor. Ein Tropfen Cumaron färbt sich mit ca. 10 gr kalter konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot. Die gefärbte Säure, in Wasser gegossen, verursacht schwache Grünfärbung. Bromwasser wird durch Cumaron sogleich entfärbt. Äther, Alkohol und Benzol lösen es mit Leichtigkeit auf; in Wasser ist es unlöslich. Das Cumaron besitzt das spez. Gew. 1,060 bei 15° C.

Der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt färbt sich das Cumaron im verschlossenen Glase allmählich schwach gelbbraun.

An Ausbeute wurden nur 8 % der Theorie erzielt.

Bei der Condensation des Acetals wurde in grosser Menge ein ähnliches Nebenprodukt wie bei der Aldehyd-Verarbeitung erhalten, dessen genauere Zusammensetzung nicht aufgeklärt wurde.

Die Condensation verläuft sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Anzahl der doppelten Kohlenstoff-Bindungen im Molecül des Cumarons wurde durch die Molekularrefraktion ermittelt.

Die Bestimmung ergab den Brechungsindex für Cumaron $n_D = 1{,}5515$ bei 15^0 C.

Wasser hatte die konstante Zahl. n_D bei 15^0 C $= 1{,}3340$.

Bei der Berechnung wurde die Formel

$$\mathfrak{M} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{P}{d}$$

zu Grunde gelegt. —

n = Brechnungsindex. P = Molekulargewicht; d = Dichte. n = 1,5515. P = 146. d = 1,06.

Gefundene Molekularrefraktion $\mathfrak{M} = 43{,}97$, während sich für $C_{10}H_{10}NO\langle\overline{|}_4$ 43,68 berechnet:

Analyse:

0,1115 Substanz lieferten 0,3360 Kohlensäure und 0,0697 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	C = 82,15 %
H = 6,85 „	H = 6,90 „

Die Untersuchung wurde in dem physikalischen Institut zu Rostock mittelst des Abbe's Refraktometers unter der liebenswürdigen Anleitung des Professors Herrn Dr. Matthiessen ausgeführt. Ich fühle mich veranlasst an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung dem Herrn Professor Dr. Matthiessen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Pikrat des 4—5. Dimethylcumarons.

$C_6H_2(CH_3)_2.O.CH=CH.C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Zur genaueren Charakterisierung des Dimethyl-Cumarons wurde noch ein Derivat desselben dargestellt; und zwar das Pikrat, eine additionelle Verbindung des Cumarons mit der Pikrinsäure.

Die molekularen Mengen von Pikrinsäure und Cumaron wurden in einem Reagensrohre gemischt und sehr vorsichtig in demselben Gefäss bis zum völligen Schmelzen der Pikrinsäure erwärmt. Die Pikrinsäure färbt sich mit Spuren von Cumaron orangerot. — Sobald die Flüssigkeit fast erstarrt war, wurde die krystallinische Masse in heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und solange mit Wasser verdünnt bis eine Trübung eintrat; nach einiger Zeit schied sich das Pikrat in gelben, nadelförmigen Krystallen ab. Letztere wurden noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert, gut ausgewaschen und getrocknet. Das Pikrat stellt schöne gelbe Nadeln dar, die zwischen 65° und 66° C. schmelzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen; es besitzt den angenehmen cumaronartigen Geruch. Die Verbindung darf nicht längere Zeit auf Thonplatten bleiben, sondern muss, sobald sie von der Feuchtigkeit be-

freit ist, in ein gutschliessendes Gefäss gebracht werden, da das Pikrat leicht in seine Komponenten zerfällt.

Analyse:

0,117 g Substanz gaben 11,3 ccm Stickstoff bei 12° C. und 751 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}O_8N_3$	
$N = 11{,}2$ %	$N = 11{,}32$ %

Einwirkung von Monochloracetal auf asymmetrisches Metaxylenol.

Asymmetrisches-m-Xylenoxylacetal.

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{3}{}\overset{4}{O}.CH_2.CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Die Darstellung des a-m-Xylenoxylacetals ist dieselbe wie bei der entsprechenden o-Verbindung. Molekulare Mengen von Xylenol, Monochloracetal und Natrium in alkoholischer Lösung wurden der Einwirkung in der Weise unterworfen, dass sie während 20 Stunden bei einer Temperatur von 160° C. im Schiessrohr erhitzt wurden. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2ONa + CH_2ClCH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_3(CH_3)_2O - CH_2.CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Das Gemisch war nach dem Erhitzen von goldgelber Farbe und in reichlicher Menge mit Kochsalz durchsetzt. Das Einwirkungsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, darauf Natronlauge hinzugesetzt und stark geschüttelt. Das nun entstandene Acetal schied sich in reichlicher

Menge an der Oberfläche ab, es wurde isoliert und die acetalhaltige Flüssigkeit ausgeäthert; die ätherische Lösung nebst dem unreinen Acetal wurden über Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Acetal, durch mehrmalige Destillation völlig analysenrein erhalten, siedete bei 273° C. unter gewöhnlichem Druck und bei 148° C. unter einem Druck von 15 mm. Es stellt eine farblose, wenig riechende Flüssigkeit dar von öliger Konsistenz, die durch eine Kältemischung nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

Mit dem o-Xylenoxylacetal zeigt es grosse Ähnlichkeit; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Alkohol und Äther und verhält sich gegen Fehlingsche Lösung indifferent. Sein spez. Gew. beträgt 1,995 bei 16° C. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie.

Analyse:

0,1290 gr Substanz lieferten 0,3334 CO_2 und 0,1100 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,46 %
H = 9,24 „	H = 9,45 „

a-m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

$(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH(OH)_2$.

Die Verseifung des a-m-Xylenoxylacetals wurde ebenso ausgeführt wie bei der o-Verbindung.

20 gr Acetal wurden in Portionen von je 10 gr mit der zehnfachen Menge Wasser und 2 gr verdünnter Schwefelsäure drei Stunden lang rückfliessend erhitzt. Zur Verhinderung des Stossens der kochenden Flüssigkeit wurden in dieselbe einige Siedesteinchen gethan. Nach

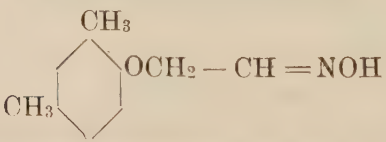
fast vollendeter Reaktion schwimmt der gebildete Aldehyd als ein dickflüssises Öl an der Oberfläche des Wassers; Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird zuerst das unzersetzte Acetal übergerissen und muss aus der Vorlage entfernt werden, da es die Krystallisation des Aldehyds verhindert. Der Aldehyd destilliert in Form von kleinen weissen Öltröpfchen über, welche sich in der mit Eis gekühlten Vorlage krystallinisch abscheiden. Der Aldehyd lässt sich aus Wasser leicht umkrystallisieren und stellt dann lange weisse nadelförmige Bündel von angenehmem Citronengeruch dar. In den organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, schwer löslich dagegen in Wasser; sein Schmelzpunkt liegt bei 162°. Er zeigt das allgemeine Verhalten der Aldehyde, reduciert daher auch Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Das m-Xylenoxylacetal lieferte eine reichlichere Ausbeute an Aldehyd als die o-Verbindung.

Analyse:

0,1734 gr Substanz gaben 0,4172 CO_2 und 0,1260 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{14}O_3$	
C = 65,93 %	C = 65,62 %
H = 7,69 „	H = 8,07 „

a-m-Xylenoxylacetaldoxim.



Zur genaueren Charakterisierung des a-m-Xylenoxylacetaldehyds wurde das Oxim aus demselben dargestellt. Durch Zusammenbringen der neutralisierten Hydroxylaminlösung und der wässerigen Aldehydlösung wurde das

Oxim erhalten; dasselbe krystallisiert nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit in schneeweissen, langen Nadeln, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren und nach dem Auswaschen analysenrein erhalten lassen. Das Oxim bildet weisse geruchlose Nadeln, die bei 98° C. schmelzen, sie werden von Alkohol und Äther leicht gelöst.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

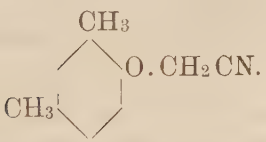
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2-CHO+H_2N.OH=$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH=N.OH+H_2O.$$

Analyse:

0,091 gr Substanz ergaben bei 13° und 755 mm Barometerstand 6,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}82\ \%$	$N = 7{,}99\ \%$

Nitril.



Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem a-m-Xylenoxylaldoxim wurde dasselbe mittelst Essigsäureanhydrid in das Nitril übergeführt.

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_2O.CH_2.CH=NOH+\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O=$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.C\equiv N+2CH_3COOH.$$

Zur Darstellung des Nitrils wurden 20 gr Oxim mit 200 gr Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht und das Reaktionsprodukt in etwa ¾ Liter Wasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Natriumkarbonat neutralisiert,

darauf ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Das entstandene Produkt musste mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen werden.

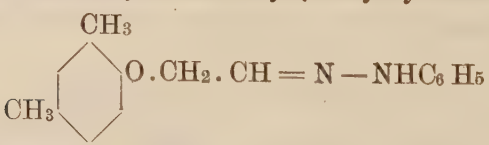
In reinem Zustande stellt das Nitril eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit von ätherischem lauchartigem Geruche dar. Durch starke und anhaltende Abkühlung konnte das Nitril nicht fest erhalten werden. An der Luft färbte sich das Nitril in verhältnismässig kurzer Zeit intensiv gelb, mit Wasser ist es nicht mischbar, sondern sinkt in demselben zu Boden; es hat das spez. Gewicht 1,036 bei 17° C., der Siedepunkt liegt zwischen 259° und 260° C. bei gewöhnlichem Druck. In Alkohol und Äther löst sich das Nitril leicht auf. Die theoretische Ausbeute betrug 17 %.

Analyse:

0,175 gr Substanz lieferten bei 19° C. und 759 mm Barometerstand 13,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{11}ON$	
N = 8,69 %	N = 8,85 %.

a-m-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.



Die Darstellung ist dieselbe wie bei der o-Verbindung; nach dem Erkalten fiel das Hydrazon in gelblichen Blättchen aus, welche sich aus heissem Alkohol auf Zusatz von Wasser leicht umkrystallisieren liessen. Das gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindliche Hydrazon muss schnell auf Thonplatten getrocknet und in ein gut schliessendes Gefäss gebracht werden; es stellt

hellgelbe Blättchen dar, die nicht völlig farblos erhalten werden konnten; dieselben schmelzen zwischen 91° und 92°C. Die Bildung des Hydrazons verläuft nach der Gleichung:

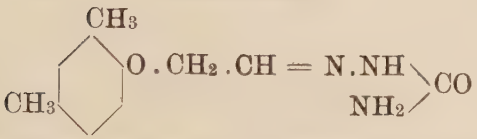
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CHO + H_2N-NHC_6H_5 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CH=N-NHC_6H_5.$$

Analyse:

0,057 gr Substanz lieferten bei 17° C. und 757 mm Druck 5,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{18}ON_2$	
$N = 11{,}02\ \%$	$N = 10{,}75\ \%$.

Semicarbazon.



Darstellung wie bei der o-Verbindung; nach starkem Schütteln schied sich das Reaktionsprodukt teils in Form von feinen Krystallnadeln und teils als ölige Massen, die später erstarrten, ab. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol stellt das Semicarbazon kleine weisse Nädelchen dar, die bei der Temperatur von 116° bis 117° schmelzen.

Der Aldehyd setzt sich mit dem Carbazid nach der Formel um:

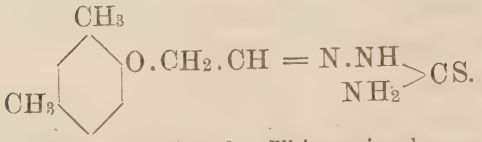
$$C_6H_3(CH_3)_2O.CH_2.CHO + H_2N.NH.CO.NH_2 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2O-CH_2.CH=H.NH\diagdown_{NH_2}\diagup CO + H_2O.$$

Analyse:

0,0430 gr Substanz ergaben bei 16° C. und 759 mm Barometerstand 7,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_2N_3$	
$N = 19\ \%$	$N = 19{,}23\ \%$.

Thiosemicarbazon.



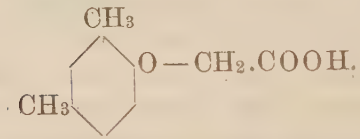
Die Darstellungsweise des Thiosemicarbazons aus dem Thiosemicarbazid und dem Aldehyd ist dieselbe wie bei dem Semicarbazon. In reinem getrockneten Zustande stellt das Thiosemicarbazon kleine geruchlose Nädelchen von weissgelber Farbe dar, deren Schmelzpunkt bei 126° C. liegt. Von Alkohol und Äther wird das Thiosemicarbazon gelöst, nicht aber von Wasser.

Analyse:

0,213 g Substanz gaben 0,221 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}ON_3S$.	
S = 13,5 %	S = 14,22 %

Xylenoxylessigsäure.



Der Xylenoxylacetaldehyd lässt sich wie alle Aldehyde mittelst Chromsäure oder Salze edler Metalle leicht durch Oxydation in die Säure überführen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

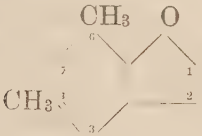
$$C_6H_3(CH_3)_2O-CH_2-CHO + Ag_2O =$$
$$2Ag + C_6H_3(CH_3)_2.O.CH_2-COOH.$$

Zur Darstellung der Säure kommt am besten frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd in grossem Überschuss zur Anwendung. Sieben Gramm Silberoxyd und 2 Gramm Aldehyd wurden in einem 500 g Kolben, der etwa bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt war, mehrere Stunden rückfliessend über freier Flamme bis zum

völligen Verschwinden des Aldehydgeruches gekocht. Die noch heisse Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtriert, nach kurzer Zeit schied sich die Säure in grossen weissen krystallinischen Blättchen ab, welche zwecks Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wurden. Nach dem Umkrystallieren stellt die Säure nicht Blättchen, sondern kleine weisse Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei 139° C. scharf niederschmelzen, dar; dieselben sind völlig geruchlos und lassen sich in Wasser, Alkohol und Äther lösen.

Das Silbersalz der Xylenoxylessigsäure konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht näher untersucht werden.

4,6-Dimethyl-Cumaron.



Die Darstellung dieses Dimethyl-Cumarons ist dieselbe, wie sie für 4,5-Dimethyl-Cumaron beschrieben ist. Es wurden drei Teile Chlorzink in zehn Teilen concentrierter Essigsäure heiss gelöst und dieser Lösung ein Teil a-m-Xylenoxylacetal hinzugeben; das Gemenge bis zum einmaligen Aufwallen am Rückflusskühler erhitzt und ohne Verzug in eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gegossen, aus welcher Zinkhydroxyd in grosser Menge ausfiel; das gebildete Cumaron wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat mit Äther mehrmals extrahiert, letzterer verjagt und das zurückbleibende gelbe Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Cumaron destillierte gleichmässig bei gewöhnlichem Druck zwischen 221°—222° als ein fast farbloses, intensivriechendes

und stark lichtbrechendes Öl über, welches die Gefässwandungen nicht benetzt. An Ausbeute wurde fast dasselbe Resultat wie bei dem 4,5-Dimethyl-Cumaron erzielt.

Das 4,6-Dimethyl-Cumaron zeigt ähnlich wie das schon bechriebene, auch ganz besondere Farbenreaktion. Mit concentrierter Schwefelsäure giebt es eine methylviolette Färbung; einige Tropfen dieser gefärbten Flüssigkeit in Wasser gegossen, entfärben sich vollständig. Bromwasser wird durch Cumaron ganz entfärbt; in Alkohol und Äther ist es löslich, während es in Wasser zu Boden sinkt, sein spec. Gewicht beträgt 1,036 bei 16^0 C. und der Brechungsindex n_D 1,5412 bei 16^0 C. Wasser hatte den Brechungsindex $n_D = 1{,}3341$. Nach der Berechnung ist die gefundene Molekularrefraktion $\mathfrak{M} = 44{,}29$, während die berechnete für $C_{10}H_{10}O$ $\mathfrak{M} = 43{,}68$ beträgt.

Analyse:

0,121 gr Substanz gaben 0,364 CO_2 und 0,079 H_2O.

Berechnet: für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden:
C = 82,19 %	C = 81,98 %
H = 6,85 „	H = 7,19 „

Pikrat des 4—6 Dimethyl-Cumarons.

$C_6H_2(CH_3)_2 . O . CHC_6H_2(NO)_2OH$.

Zur Darstellung dieser additionellen Verbindung wurden molekulare Mengen von Trinitrophenol und dem 4,6-Dimethyl-Cumaron vorsichtig bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, nachdem das Gemisch zu einer krystallinischen Masse erstarrt war, wurde es in heissem Alkohol gelöst und auf Zusatz von wenig Wasser krystallinisch abgeschieden. Das abfiltrierte Pikrat wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. In reinem, getrocknetem Zustande stellt es schöne gelbe Nadeln von aromatischem

Geruche dar, die zwischen 78°—79° schmelzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen.

Analyse:

0,108 gr Substanz lieferten bei 20° C. und 761 mm Druck 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}O_8N_3$	
N = 11,2 %	N = 11,45 %.

Einwirkung von Monochloracetal auf symmetrisches m-Xylenol. (1,3,5).

Die Darstellung des s-m-Xylenol wurde nach der von Töhl[1] angegebenen Methode ausgeführt; während das entsprechende symmetrische m-Xylidin nach den Angaben von Wroblewsky[2] gewonnen wurde.

Als Ausgangsmaterial diente das durch Destillation gut gereinigte 1, 3, 4-m-Xylidin. Dieses wurde acetyliert, das Acetxylid nitriert, die Acetylgruppe abgespalten, die Amidogruppe durch salpetrige Säure und Alkohol entfernt und das so gewonnene Nitrometaxylol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{N}O_2$ in das symmetrische m-Xylidin $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{N}H_2$ durch Reduktion übergeführt; letzteres lieferte durch Diazotieren und Kochen mit Wasser das s-m-Xylenol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{O}H$, welches zwecks Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben und dann noch für sich destilliert wurde. Das s-m-Xylenol stellte in reinem Zustande einen weissen Körper dar, der aus Wasser in langen feinen Nadeln krystallisierte, welche den Schmelzpunkt 64° und den kon-

[1]) Dissertation Rostock 1886.

[2]) Wroblewsky, Ann. 207,91.

stanten Siedepunkt 219,5 zeigten. Die Temperaturen stimmten genau mit denen von Töhl angegebenen überein.

Die Darstellung dieses Präparates konnte wegen der grossen Quantitäten Ausgangsmaterials, welches zur Verarbeitung umfangreiche Gefässe wie auch den entsprechenden Platz forderte, nicht in dem chemischen Institut zu Rostock vorgenommen werden, sondern wurde in der chemischen Fabrik — Besitzer Herr Dr. Witte in Rostock — zu Bramow ausgeführt. Für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung spreche ich hiermit dem Herrn Moschner, Direktor der Fabrik, meinen verbindlichsten Dank aus.

Symmetrisches m-Xylenoxylacetal.

$$C_6H_3(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{5}{O}CH_2.CH(OC_2H_5)_2.$$

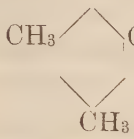
Diese Verbindung wurde nach der schon angegebenen Methode erhalten. In analysenreinem Zustand stellt das Acetal eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von öliger Konsistenz dar. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 287°—288° C. und hat das spez. Gew. 0,998 bei 20° C. An Ausbeute wurde etwa 70 % der Theorie nach erzielt.

Analyse:

0,1371 gr Substanz lieferten 0,3548 CO_2 und 0,1140 H_2O.

Berechnet: für $C_{14}H_{22}O_3$	Gefunden:
C 70,59 %	C 70,53 %
H 9,24 „	H 9,40 „

Symmetrisches m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.



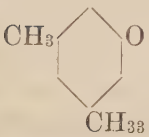
Der Aldehyd wurde auf dem schon beschriebenen Wege, nämlich durch Verseifung des s-m-Xylenoxylacetals erhalten. Er krystallisiert aus Wasser in schönen, weissen zusammenhängenden Nadeln, die einen angenehmen aromatischen Geruch besitzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Die Abspaltung des Krystallwassers bei der Fraktionierung im Vacuum wollte nicht gelingen, da sogleich eine Zersetzung des Aldehyds eintrat. Er schmilzt bei 68° C.

Analyse:

0,1899 gr Substanz ergaben 0,1330 H_2O und 0,4607 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{14}O_3$	
C 65,93 %	C 66,17 %
H 7,69 „	H 7,74 „

s-m-Xylenoxylacetaldoxim.



Das Oxim lässt sich nach der gewöhnlichen Methode aus Hydroxylamin und Aldehyd erhalten, wobei das Reaktionsprodukt in langen weissen Nadeln aus der Lösung krystallisiert, die sich durch Umkrystallisieren leicht reinigen lassen.

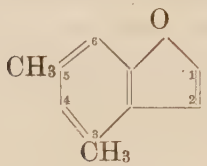
Das Oxim schmilzt bei 100,5° C., es ist völlig geruchlos und löst sich in Alkohol und Äther.

Analyse:

0,1523 gr Substanz lieferten bei 22° C. und 761 mm Barometerstand 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$.	
$N = 7{,}82\ \%$	$N = 8{,}04\ \%$.

3,5-Dimethyl-Cumaron.



Zur Darstellung dieses Condensationsproduktes durfte das Acetal mit der 33procentigen Chlorzinklösung nur bis zum einmaligen Aufsieden erhitzt werden. Das so erhaltene Cumaron stellt eine klare farblose, dünnölige Flüssigkeit dar, welche stark lichtbrechend ist und die Gefässwandungen nicht benetzt, auch nicht krystallisiert, und die gewöhnlichen Cumaronreaktionen zeigt.

Einige Tropfen von Cumaron in kalte konzentrierte Schwefelsäure gegossen erstarren zu einer weissen Masse, welche sich nach einiger Zeit rot färbt, während die Schwefefsäure eine violette Färbung annimmt. Infolge des Erwärmens löst sich die rote Masse völlig in der Schwefelsäure auf, letztere färbt sich dabei rotviolett und später dunkel violett, diese Mischung erteilt Wasser eine grünliche Färbung. Bromwasser wird von reinem Cumaron sogleich entfärbt.

Es wurden etwa 10 % Ausbeute der Theorie nach erhalten. Das 3,5-Dimethyl-Cumaron siedet unter gewöhnlichem Druck bei 219° C. und hat das spez. Gew. 1,037 bei 20° C. Der Brechungsindex beträgt n_D

= 1,5485 bei 21,° C. und die Constante für Wasser $n_D = 1{,}3350$ bei 21° C.

Berechnete Molekularrefraktion für $C_{10}H_{10}O$ $\mathfrak{M} = 43{,}68$.

Gefundene Molekularrefraktion $\mathfrak{M} = 44{,}73$.

Analyse:

0,1341 gr Substanz ergaben 0,4032 Kohlensäure und 0,0886 Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$.	
C = 82,19 %	C = 81,95 %
H = 6,85 „	H = 7,31 „

Pikrat des 3,5-Dimethyl-Cumarons.

$C_6H_2(CH_3)_2O.CH=CH,C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Pikrinsäure bildet mit dem 3,5-Dimethyl-Cumaron ein in sehr schönen und citronengelben Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 61,5° C., das den angenehmen aromatischen Geruch besitzt und in Alkohol und Äther löslich ist.

Analyse:

0,2010 gr Substanz lieferten bei 23° und 758 mm Druck 19,9 ccm feuchten N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_8N_3$	
N = 11,2 %	N = 11,122 %.

Einwirkung von Monochloracetal auf p-Xylenol.

Para-Xylenoxylacetal.

$$C_6H_3(\overset{1.4}{C}H_3)_2\overset{2}{O}.CH_2\,CH\begin{matrix}/OC_2H_5\\\backslash OC_2H_5\end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die schon beschriebenen Acetale dargestellt. Molekulare Mengen von Monochloracetal, Natrium und p-Xylenol wurden im zugeschmolzenen Rohre 20 Stunden lang auf 160° C. erhitzt. Hierauf das Reaktionsprodukt in ein grösseres Quantum Wasser gegossen und dann Natronlauge zur Bindung von unzersetztem Xylenol hinzugegeben.

Die ganze Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Acetal destillierte unter gewöhnlichem Druck bei der Temperatur von 278—279°; in reinem Zustande stellt es ein völlig farbloses, schwach aromatisch riechendes, dünnes Öl dar, welches infolge starker Abkühlung nicht fest erhalten werden konnte; mit Wasser ist es nicht mischbar, von Äther und Alkohol wird es leicht gelöst; sein spez. Gew. beträgt 0,972 bei 16° C. Die theoretische Ausbeute betrug 68 %.

Analyse:

0,171 gr Substanz ergaben 0,442 CO_2 und 0,144 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,05 %
H = 9,24 „	H = 9,35 „

p-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

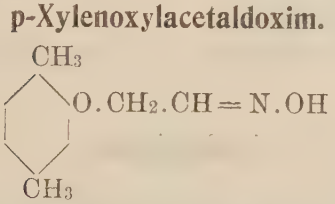
Der nach der schon angegebenen Methode gewonnene p-Xylenoxylacetaldehyd ist ein weisser, aromatisch riechender Körper, der in Form von kleinen Nadeln krystallisiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird er völlig analysenrein erhalten. Mittelst Destillation im Vakuum lässt sich das Wasser nicht abspalten, da sich der Aldehyd beim Erhitzen völlig zersetzt; er zeigt dasselbe Verhalten gegen Silber und Kupferlösungen wie alle Aldehyde; in Alkohol und Äther ist er leicht, dagegen in Wasser etwas schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt zwischen 63° und 64° C. An theoretischer Ausbeute des Aldehyds wurden 71% erzielt.

Analyse:

0,112 gr Substanz lieferten 0,270 CO_2 und 0,081 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{14}O_3$	
C = 65,93 %	C = 65,71 %
H = 7,69 „	H = 8,03 „

p-Xylenoxylacetaldoxim.



Das Oxim entsteht durch längeres Kochen des p-Xylenoxylacetaldehyds mit Hydroxylaminlösung nach der Umsetzungsformel:

$$C_6H_3(CH_3)O.CH_2.CHO + H_2N-OH$$

Es bildet in getrocknetem Zustande schneeweisse Na-

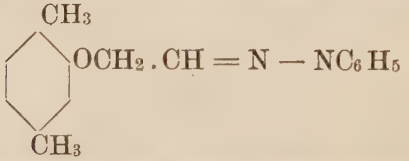
deln, die bei 164° konstant schmelzen und in Alkohol, Äther und Wasser löslich sind.

Analyse:

0,121 gr Substanz lieferten bei 21° C. und 764 mm Barometerstand 8,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_{13}O_2N$	
N = 7,82 %	N = 7,94 %

p-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.



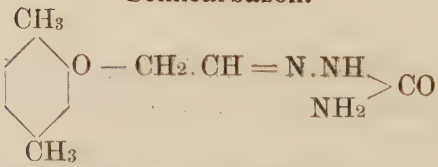
Als Derivat des p-Xylenoxylacetaldehyds wurde das Hydrazon dargestellt, welches in rötlich gelben Blättchen krystallisiert, die sich sehr bald, auch abgeschlossen von der Luft, rotbraun färben und dann zerfliessen. Das Hydrazon besitzt den Schmelzpunkt 91° C.

Analyse:

0,0792 gr Substanz ergaben bei 22° C. und 762 mm Druck 7,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{18}N_2O$.	
N = 11,02 %	N = 11,33 %

Semicarbazon.



Das Semicarbazon, welches aus Semicarbazid und dem p-Xylenoxylacetaldehyd gewonnen wurde, stellt

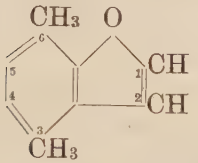
in reinem Zustande krystallinische Nadeln dar, die bei 104° C. schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol lösen, dagegen in Wasser völlig unlöslich sind.

Analyse:

0,1291 gr Substanz lieferten bei 25° C. und 759 mm Druck 21,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	
N = 19 %	N = 19,24 %

3,6-Dimethyl-Cumaron.



Die Condensation des p-Xylenoxylacetals zu dem Cumaronring unter Abspaltung des Acetalrestes wurde nach der schon beschriebenen Methode ausgeführt.

Das 3,6-Dimethyl-Cumaron ist seinen Isomeren sehr ähnlich, es ist stark lichtbrechend und riecht angenehm aromatisch; trotz starker Abkühlung lässt es sich nicht in den festen Aggregatzustand überführen. Es siedet bei 216° C.; sein spez. Gew. beträgt 1,041 bei 17° C. Die Bestimmung mittelst des Abbe's Refraktometers ergab den Brechungsindex für das 3.6-Dimethyl-Cumaron $n_D = 1,5490$ bei 17° C. und für Wasser $n_D = 1,3336$; daraus ergiebt sich die Molekularrefraktion $\mathfrak{M} = 44,60$, während die berechnete für die Formel $C_{10}H_{10}O <\frac{=}{4}$ 43,68 beträgt. Das 3,6 - Dimethyl - Cumaron färbt sich mit concentrierter Schwefelsäure erst violett, später

beim Erwärmen tiefblau und beim Wasserzusatz tritt Entfärbung ein.

Bromwasser wird durch Cumaron leicht entfärbt. In Alkohol und Äther ist es löslich.

Analyse:

0,1157 gr Substanz lieferten 0,3465 CO_2 und 0,0743 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	N = 81,67 %
H = 6,85 „	H = 7,13 „

Pikrat des — 3,6 — Dimethyl-Cumarons.

$$C_6H_2(CH_3)_2.O.CH=CH.C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Das Pikrat, aus Pikrinsäure und 3,6-Dimethyl-Cumaron dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln, die bei 101° C. schmelzen. Es riecht stark nach Cumaron, in Alkohol ist es leicht löslich.

Analyse:

0,0730 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 758 mm Druck 7,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}C_3O_8$	
N = 11,20 %.	N = 11,52 %.

Einwirkung von Monochloracetal auf p-Aethylphenol.

p-Äthylphenoxylacetal.

$$C_6H_4(\overset{4}{C_2}H_5)\overset{1}{O}.CH_2-CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Die Darstellung des Acetals wurde durch Einwirkung molekularer Mengen von Äthylphenol, Monochloracetal und

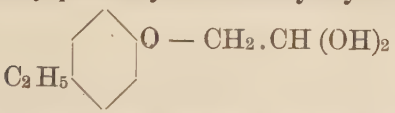
Natrium ausgeführt. Das Gemisch wurde 20 Stunden lang im Schiessrohr auf 160° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Acetal geht unter gewöhnlichem Druck bei der Temperatur von 288°—289° C. als ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl über, welches das spec. Gewicht von 1,007 bei 20° C. besitzt; in den festen Zustand konnte das Acetal durch anhaltende Abkühlung nicht übergeführt werden. Es ist stark lichtbrechend und löst sich nicht in Alkohol und Äther, mit Wasser ist es nicht mischbar. Es werden 50 % der theoretischen Ausbeute erzielt.

Analyse:

0,1473 gr Substanz lieferten 0,3802 CO_2 und 0,1295 H_2O

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C 70,59 %	C 70,40 %.
H 9,24 „	H 9,76 „

p-Athylphenoxylacetaldehydhydrat.



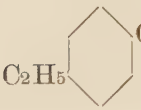
Die Überführung des Acetals in den Aldehyd wurde nach der schon angegebenen Methode ausgeführt. Der Aldehyd krystallisiert mit einem Molekül Wasser in schönen weissen Blättchen, die sich, aus Wasser umkrystallisiert, analysenrein erhalten lassen und im getrockneten Zustande einen angenehmen aromatischen Geruch besitzen. Der Körper giebt auch die allgemeinen Aldehydreaktionen; er wirkt reducierend auf alkalische Silber- und Kupferlösungen und färbt eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violettrot, in Alkohol, Äther und Benzol ist er löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49° C. Die Ausbeute betrug 61° der Theorie

Analyse:

0,1725 gr Substanz ergaben 0,4152 gr Kohlensäure und 0,1251 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{10}H_{14}O_3$	
C = 65,93 %	C = 65,62 %
H = 7,69 „	H = 8,05 „

p-Äthylphenoxylacetaldoxim.



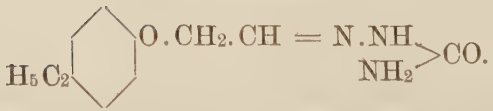
Zur Charakterisierung des Äthylphenoxylacetaldehyds wurde das Oxim dargestellt, welches aus Hydroxylamin und Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser leicht zu erhalten ist. Es krystallisiert aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 104° besitzen. Von den organischen Lösungsmitteln wird das Oxim leicht gelöst.

Analyse:

0,1713 gr Substanz lieferten bei 19° und 758 mm Barometerstand 12,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
N = 7,82 %.	N = 8,09 %.

Semicarbazon.



Dieses Reaktionsprodukt aus dem Aldehyd und

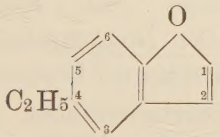
Semicarbazid stellt in analysenreinem Zustande kurze weisse Nädelchen, die bei 173° schmelzen, dar; sie lösen sich leicht in Alkohol und Äther, schwer dagegen in Wasser.

Analyse:

0,1287 gr Substanz lieferten bei 21° und 753 mm Druck 21,9 ccm feuchten Stickstoff.

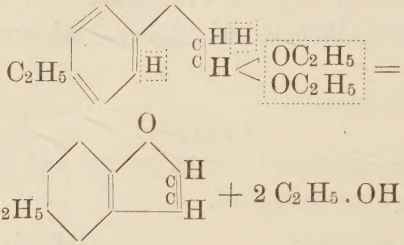
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_2N_3$	
N = 19 %	N = 19,18 %

Aethyl-Cumaron.



Zur Bildung dieses ringförmigen Körpers aus dem p-Äthyl-Phenoxylacetal fand das schon beschriebene Kondensationsmittel, ein Gemisch aus Chlorzink und Eisessig, Anwendung. Ein Teil Acetal wurde einer Lösung von 3 Teilen Chlorzink in 10 Teilen Eisessig hinzugegeben, das Gemisch rückfliessend bis zum einmaligen Aufwallen erhitzt; bei längerem Erhitzen tritt allmähliche Verkohlung ein; die Isolierung wurde wie früher bewerkstelligt. Das Cumaron bildet ein stark lichtbrechendes Öl vom Siedepunkt 217°—218°, welches völlig farblos ist und einen viel intensiver aromatischen Geruch besitzt als die andern Cumarone. Beim Aufbewahren tritt keine Veränderung ein.

Die Bildung des Cumarons erfolgt in dem Sinne:



Das Äthyl-Cumaron ruft in Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktion hervor; in der konzentrierten Säure erstarrt es zuerst zu einer weissen Masse, beim Erwärmen tritt eine violettrote Färbung ein, die später in rot übergeht. — Diese Flüssigkeit, in Wasser gegossen entfärbt sich sogleich. Die Ausbeute war eine noch geringere wie bei den Dimethyl-Cumaronen, dieselbe betrug nur 6 % der Theorie. Das spez. Gewicht beträgt 1,032 bei 20° C. Der Brechungsindex n_D ist = 1,5375 bei 20°, für Wasser beträgt der Brechungsindex n = 1,3350.

Berechnete Molekularrefraktion für $C_{10}H_{10}O$

$$\mathfrak{M} = 43{,}68.$$

Gefundene Molekularrefraktion

$$\mathfrak{M} = 44{,}22.$$

Analyse:

0,1439 gr Substanz lieferten 0,4136 CO_2 und 0,0911 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden:
C = 82,19 %	C = 81,79 %
H = 6,85 „	H = 7,02 „

Pikrat des 4-Aethyl-Cumarons.

Dieses Additionsprodukt aus Pikrinsäure und Cumaron konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die beiden Körper zusammengeschmolzen erstarrten nicht zu einer festen Masse, sondern behielten nach dem Erkalten die Consistenz eines weichen Breies. Das Gemisch auf Thonplatten gestrichen zerfiel nach einiger Zeit in seine Komponenten.

Leider konnten eine genauere Schmelzpunktbestimmung wie auch eine Analyse nicht ausgeführt werden.